

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2602888号

(45) 発行日 平成9年(1997)4月23日

(24) 登録日 平成9年(1997)1月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J J W		C 0 9 J 7/02	J J W
	J J H			J J H
	J K K			J K K
133/08	J D C		133/08	J D C
133/14	J D D		133/14	J D D

請求項の数1(全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願昭63-82859
(22) 出願日 昭和63年(1988)4月4日
(65) 公開番号 特開平1-256582
(43) 公開日 平成1年(1989)10月13日

(73) 特許権者 999999999
ミネソタ マイニング アンド マニユ
ファクチュアリング カンパニー
アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポー
ル, 3エム センター (番地なし).
(72) 発明者 佐々木 信
静岡県駿東郡小山町棚頭323
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外2名)

審査官 石井 あき子

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着剤層、場合によっては第一の印刷インク層、支持体層及び場合によっては第二の印刷インク層をこの順に積層して成る粘着シートにおいて、前記粘着剤層が (イ) 1~20重量%のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル及び (ロ) 80~99重量%の1種又は2種以上のアクリル酸アルキルエステルをモノマー成分とするアクリル系共重合体 (A) に前記アクリル系共重合体 (A) 100重量部あたり0.1~15.0重量部の重金属不活性剤 (B) 及び必要量の架橋剤 (C) を添加してなること、を特徴とする前記粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、無処理のステンレス、鉄又はこれらを使用

した合金製品の粘着に適した粘着シートに関する。

本明細書において「粘着シート」は、全て、「ラベル、ステッカー、ストライプテープ等のマーキング材、粘着フィルム、粘着シート又は粘着テープ」をさすものとする。

〔従来の技術〕

無処理のステンレス、鉄又はこれらを使用した合金製品に装飾用、表示用、広告用、保護用等として粘着シートを使用する必要性がある場合は多い。

10 この目的の為に従来の粘着シートとしては、一般に、アクリル系及びゴム系の粘着剤を使用した粘着シートが汎用されてきた。しかし、この種の粘着シートは無処理のステンレス、鉄又はこれらを使用した合金製品の表面に貼り付ける場合で粘着シートの支持体層が透明又は半透明で光を通す場合、光による粘着剤と基材金属との反

(2)

3
 応により粘着剤が分解・劣化し、粘着シートの収縮、ハガレ等の不具合を生じた。そこでこれらの金属基材に対しては透明又は半透明の粘着シートを貼り付け、特に、屋外での使用する仕様は避けられて来た。

〔発明が解決しようとする問題点〕

一般のアクリル粘着剤は、それ自体の耐候性は優れているが無処理のステンレスや鉄等の基材に貼り付けた場合紫外線によりこれら基材の金属と反応して分解・劣化しフィルムが収縮したりメクレたり剥れたりする問題点を有していた。そのため透明又は半透明な光を透過される支持体を有する粘着シートをステンレスや鉄等の基材に貼り付け屋外で使用する事はできなかった。

本発明は、上記の問題点を解決して、ステンレス等の金属基材に透明支持体を用いた粘着シートでも紫外線による分解劣化がなく、フィルムのメクレ剥れを生じさせない粘着シートを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば、粘着剤層、場合によつては第一の印刷インク層支持体層および場合によつては第二の印刷インク層をこの順に積層して成る粘着シートにおいて、前記粘着剤層が（イ）1～20重量%のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル及び、（ロ）80～99重量%の1種又は2種以上のアクリル酸アルキルエステルをモノマー成分とするアクリル系共重合体（A）に重金属不活性剤（B）及び架橋剤（C）を添加してなることを特徴とする前記粘着シートが提供される。

まず、本発明の粘着シートの粘着剤層について説明する。

本発明におけるアクリル系共重合体（A）は1種又は2種以上のアクリル酸アルキルエステルとアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとを公知の方法により共重合させて得られるものである。アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルを挙げることができる。アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシメチルを挙げることができる。メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルを挙げることができる。

共重合体（A）中の1種又は2種以上のアクリル酸アルキルエステルの配合量は、80～99重量%である。共重合体（A）中のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの配合量は、1～20重量%である。この成分が1重量%に満たな

4
 いと十分な凝集力が得られず、特に高温時における被着体への接着力が低下する。また20重量%より多くなるとその耐水接着力が低下する。

本発明における重金属不活性剤（B）とは金属イオンをとり込んで安定な錯化合物を形成しやすい化合物をいう。特にベンゼン環のオルソ位に水酸基とカルボニル基を持ちかつこのカルボニル基と α 位、 β 位にトリアゾールのNH基があるデカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾールが好ましいが、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン、アセト酢酸エチル等も使用しうる。

金属被着体の金属イオンはアクリル系粘着剤の紫外線による分解劣化を著しく促進させる触媒作用を有している。この重金属不活性剤（B）は前記金属イオンに作用して不活性な金属錯化合物を形成し分解劣化を防ぐ働きをする。このことからアクリル系共重合体（A）100重量部に対して0.1～15.0重量部使用することが好ましく、2.0～10.0重量部使用することが更に好ましい。重金属不活性剤（B）の使用量が0.1重量部に満たないと紫外線により粘着剤の分解劣化が生じ、15.0重量部を越えると被着体への接着力が低下したり、粘着剤の透明性がなくなるといふ不具合が生じる。

本発明における架橋剤（C）としては一般のアクリル粘着剤用架橋剤が使用でき、具体的には、TDI、XDI等のポリイソシアネート、アルミニウムトリセチルアセト等の金属キレート、メラミン系プレポリマー、エポキシ系プレポリマー、尿素系プレポリマー等が挙げられる。特に変色及び反応性の点から無黄変タイプのポリイソシアネート（例えばHMDI、IPDI）やエポキシ樹脂が好ましい。添加量は、凝集力と接着力の点からは、アクリル系共重合体（A）100重量部に対して0.001～10.0重量部の範囲が好ましく、0.01～5.0重量部の範囲が特に好ましい。

本発明の支持対層としては透明又は半透明なプラスチック、フィルム、シート、金属箔、紙、布、等が使用でき、具体的には、ポリエステルフィルム、塩化ビニールフィルム及びシート、ポリプロピレンフィルム、アクリルフィルム及びシート、ウレタンフィルム及びシート、アルミ箔、アルミ板、銅箔、紙、合成紙、綿布、等いずれも汎用のものを使用することができる。

また剥離層又は紙及びフィルムとしては汎用のシリコン剥離紙、シリコン剥離フィルム、シリコン剥離剤及びウレタン、アクリル、シリコン系等の背面処理剤層を使用しうる。

〔作用〕

一般の透明なアクリル粘着シートを無処理のステンレスや鉄等の金属に貼り屋外使用すると、アクリル粘着剤が劣化・分解しフィルムの収縮・ハガレ等を生じる。

(3)

5

一般のアクリル粘着剤は官能性としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基を使用しているため、粘着剤自体が酸性になっており、被着体が無処理のステンレス、鉄等の又はこれらの合金の場合その金属イオン化、酸化反応を促進しやすいと考えられる。更に、これらの金属イオンは、アクリル系粘着剤が太陽光や人工照明によりおこす増感光化学反応による光分解劣化や酸化劣化分解を著しく促進させる触媒や増感剤として作用すると考えられる。そのため、本発明の粘着シートにおける粘着剤(A)は、官能基としてカルボキシル基(—COOH)をもつアクリル酸を使用せず、水酸基(—OH)を持つアクリル酸エステルを使用し前記被着体金属のイオン化をおさえる。更に、本発明における粘着剤に使用する重金属不活性化剤(B)は、前記金属被着体より出てくる金属イオンに作用して不活性な金属錯化合物を形成し、増感反応による酸化劣化触媒作用を防止し、粘着剤の光による分解・劣化を防ぐことができるものと考えられる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。実施例、比較例において、以下、部は全て重量部を意味し、%は全て重量%を意味する。

＜実施例1＞

モノマー成分としてブチルアクリレート80部、イソブチルアクリレート10部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.01部を酢酸エチルに溶解し酢酸エチルの還流温度で6時間反応させアクリル系共重合体を得た。このアクリル系共重合体100部を含む30%酢酸エチル溶液に、重金属不活性化剤としてデカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド1.0部、更に架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネート(スミジュールN-75、住友バイエルウレタン社製)を0.5部加えて十分に混合した。

この混合物をシリコン剥離紙上に塗工し100℃で2分間乾燥させた。乾燥後の粘着剤層の厚さは30μであつた。この粘着剤層上に厚さ50μの透明軟質塩ビフィルムをラミネートし粘着シートを得た。

＜実施例2＞

実施例1に於て、重金属不活性化剤として3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール0.5部、架橋剤としてアルミニウムトリセチルアセトネート4.0部を使用した他は実施例1と全く同様にして粘着シートを得た。

＜実施例3＞

実施例1において、重金属不活性化剤としてアセト酢酸エチル10部を使用した他は実施例1と全く同様にして粘着シートを得た。

＜実施例4＞

実施例1に於て、アクリル系共重合体として2-エチ

6

ルヘキシルアクリレート90部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部を使用して製造したアクリル共重合体を使用した他は実施例1と同様にして粘着シートを得た。

＜比較例1＞

実施例1に於て、重金属不活性化剤を使用しない他は実施例1と全く同様にして粘着シートを得た。

＜比較例2＞

実施例2に於て、アクリル系共重合体としてブチルアクリレート90部、アクリル酸10部を使用して得たアクリル共重合体を使用した他は実施例2と同様にして粘着シートを得た。

＜比較例3＞

実施例2に於て、重金属不活性化剤を使用しない他は実施例2と全く同様にして粘着シートを得た。

＜比較例4＞

実施例1に於て、重金属不活性化剤としてデカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド0.05部使用した他は実施例1と全く同様にして粘着シートを得た。

＜比較例5＞

実施例1に於て重金属不活性化剤としてデカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド16部を使用した他は実施例1と全く同様にして粘着シートを得た。

＜比較例6＞

実施例1に於て、アクリル系共重合体としてブチルアクリレート79部、2-ヒドロキシエチルアクリレート21部を使用して得たアクリル共重合体を使用した他は実施例1と同様にして粘着シートを得た。

＜比較例7＞

実施例1に於て、アクリル系共重合体としてブチルアクリレート99.5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.5部を使用して得られたアクリル系共重合体を使用した他は実施例1と同様にして粘着シートを得た。

＜比較例8＞

シエルケミカル(株)製クラトン102(SBR系)34部及びタツキファイアST-5040(Schneclady社製)66部をトルエン150部に十分溶解させた混合物をシリコン剥離紙上に塗工し、100℃で2分間乾燥させた。乾燥後の粘着剤層の厚さは30μであつた。この粘着剤層上に厚さ50μの透明軟質塩ビフィルムをラミネートし粘着シートを得た。

〔性能試験〕

実施例及び比較例で得られた粘着シートをJISG4305に定められた27種(SUS27CP)の冷間圧延ステンレス鋼板、JIS G3141に定められた冷間圧延鋼板SPCC-1D、JIS H-4000に定められたアルミ板(厚さ各々1mm)に貼り付け屋外曝露(南面45°富士市)1年後外観変化と接着力(kg/25mm)をテンシロン引張試験機にて剥離角度180°剥離速度300mm/分の条件で測定した。結果を表1に示す。

(4)

7

表

1

8

被着体		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8
ステンレス	外観	○	○	○	○	△ ¹⁾	△ ¹⁾	× ²⁾	△ ³⁾	△ ⁴⁾	○	△ ⁵⁾	× ⁶⁾
	接着力	2.5	2.3	2.1	2.0	0.7	1.0	0.2	1.5	1.6	0.6	1.8	0
鉄	外観	○	○	○	○	△ ¹⁾	△ ¹⁾	× ²⁾	△ ³⁾	△ ⁴⁾	○	△ ⁵⁾	× ⁶⁾
	接着力	2.6	2.5	2.2	2.1	0.6	1.0	0.3	1.6	1.7	0.5	1.5	0
アルミニウム	外観	○	○	○	○	—	—	—	—	△ ⁴⁾	○	△ ⁵⁾	× ⁶⁾
	接着力	2.7	2.6	2.5	2.5	—	—	—	—	1.8	0.8	1.9	0

○：異常なし

△：一部異常あり

×：異常あり

注 1) 2.0mm収縮

2) 5.0mm収縮・メクレ

3) 1.0mm収縮

4) 不透明

5) 2.5mm収縮

6) ハガレ

一般に、粘着シートをステンレス、鉄又はこれらの合金基材に貼り付けて使用した場合、実用上は接着力が1.2kg/25mm以上フィルムのエッジからの収縮も0.5mm以内でメクレは全くあつてはならない。表1から明らかなように、本発明による粘着シートはステンレス鉄又はこれらの合金基材に貼り付けて使用しても、一般のアクリル粘着剤と比較し光による接着剤の分解劣化によるフィル

ムの収縮メクレ接着力の低下等の不具合を生じない。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明により、ステンレス、鉄又はこれらの合金に透明な粘着シートを貼り付けて屋外で使用しても、粘着剤の分解・劣化による粘着シートの収縮・メクレ・ハガレ等の不具合を生じない、実用的な粘着シートの提供が可能になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 9 J 163/00
175/04

識別記号

J F N
J F G

庁内整理番号

F I

C 0 9 J 163/00
175/04

技術表示箇所

J F N
J F G

Patent number: JP1256582
Publication date: 1989-10-13
Inventor: SASAKI MAKOTO
Applicant: MINNESOTA MINING & MFG
Classification:
- International: C09J7/02; C09J133/08; C09J133/14; C09J163/00; C09J175/04; C09J7/02; C09J133/06; C09J133/14; C09J163/00; C09J175/04; (IPC1-7): C09J7/02
Application number: JP19880082859 19880404
Priority number(s): JP19880082859 19880404

(54) ADHESIVE SHEET

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] In a binder layer and the pressure sensitive adhesive sheet which carries out the laminating of the second printing ink layer to this order, and changes depending on the first printing ink layer, a base material layer, and the case depending on the case Said binder layer The acrylic copolymer which uses one sort or two sorts or more of acrylic-acid alkyl ester of acrylic-acid hydroxyalkyl ester of 1 - 20 % of the weight of (b)s or methacrylic-acid hydroxyalkyl ester, and 80 - 99 % of the weight of (b)s as a monomer component Said pressure sensitive adhesive sheet characterized by coming to add the heavy-metal deactivator (B) of per [0.1] said acrylic (copolymer A) 100 weight section - the 15.0 weight sections, and the cross linking agent (C) of an initial complement to (A).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the pressure sensitive adhesive sheet suitable for adhesion of the alloy product which used non-processed stainless steel, iron, or these.

In this specification, all "pressure sensitive adhesive sheets" shall point to "marking material, such as a label, a sticker, and a stripe tape, an adhesion film, a pressure sensitive adhesive sheet, or adhesive tape."

[Description of the Prior Art]

There are many needs of using a pressure sensitive adhesive sheet for the alloy product which used non-processed stainless steel, iron, or these as the object for an ornament, the object for a display, the object for an advertisement, an object for protection, etc.

Generally as a conventional pressure sensitive adhesive sheet for this purpose, the pressure sensitive adhesive sheet which used the binder of acrylic and a rubber system has been used widely. However, in the

case where it sticks on the front face of the alloy product which used non-processed stainless steel, iron, or these, it was translucent, and the binder decomposed and deteriorated by the reaction of the binder and a base material metal according [the base material layer of a pressure sensitive adhesive sheet] to light, and this kind of pressure sensitive adhesive sheet produced faults, such as contraction of a pressure sensitive adhesive sheet, and separation, transparency or when letting light pass. Then, to these metal bases, transparency or a translucent pressure sensitive adhesive sheet was stuck, and especially the specification in the outdoors to be used has been avoided.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Although the weatherability of itself was excellent, when a common acrylic binder was stuck on base materials, such as non-processed stainless steel and iron, it reacted with the metal of these base materials by ultraviolet rays, and decomposition and degradation of were done, and the film contracted and it had MEKURE **** peeling *****. Therefore, the pressure sensitive adhesive sheet which has the base material which has transparency or a translucent light penetrated can be stuck on base materials, such as stainless steel and iron, and it can be used outdoors, and is inside ****.

The above-mentioned trouble is solved, the pressure sensitive adhesive sheet which used the transparency base material for metal bases, such as stainless steel, does not have decomposition degradation by ultraviolet rays, either, and this invention aims at offering the pressure sensitive adhesive sheet which does not produce MEKURE peeling of a film.

[Means for Solving the Problem]

In the pressure sensitive adhesive sheet which an intermediary does the laminating of the second printing ink layer to this order, and changes according to this invention, be alike a binder layer and a case -- an intermediary be alike the first printing ink layer base material layer and a case -- said binder layer -- acrylic-acid hydroxyalkyl ester of 1 - 20 % of the weight of (b)s, or methacrylic-acid hydroxyalkyl ester -- and (**) -- said pressure sensitive adhesive sheet characterized by coming to add a heavy-metal deactivator (B) and a cross linking agent (C) to the acrylic copolymer (A) which uses 80 - 99% of the weight of acrylic-acid alkyl ester [one sort or two sorts or more of] as a monomer component is offered.

First, the binder layer of the pressure sensitive adhesive sheet of this invention is explained.

The acrylic copolymer (A) in this invention carries out copolymerization of one sort or two sorts or more of acrylic-acid alkyl ester, acrylic-acid hydroxyalkyl ester, or methacrylic-acid hydroxyalkyl ester by the well-known approach, and is obtained. As acrylic-acid alkyl ester, an ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid n-pentyl, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid iso octyl, 2-ethylhexyl acrylate, and acrylic-acid lauryl can be mentioned, for example. As acrylic-acid hydroxyalkyl ester, for example, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, and acrylic-acid 2-hydroxymethyl can be mentioned. As methacrylic-acid hydroxyalkyl ester, methacrylic-acid 2-hydroxyethyl and 2-hydroxypropyl methacrylate can be mentioned, for example.

The loadings of one sort or two sorts or more of acrylic-acid alkyl ester in a copolymer (A) are 80 - 99 % of the weight. The loadings of the acrylic-acid hydroxyalkyl ester in a copolymer (A) or methacrylic-acid hydroxyalkyl ester are 1 - 20 % of the weight. Unless it fills this component to 1% of the weight, sufficient cohesive force is not acquired, but the adhesive strength to the adherend especially at the time of an elevated temperature declines. Moreover, if it increases more than 20 % of the weight, the waterproof adhesive strength will decline.

The heavy-metal deactivator (B) in this invention means the compound which takes in a metal ion and is easy to form a stable complex compound. Deca methylene dicarboxylic acid JISARICHI roil hydrazide, 3-(N-SARICHI roil) amino which have NH radical of triazole at least in the orthochromatic of the benzene ring especially with a hydroxyl group and a carbonyl group at least at the carbonyl group of a parenthesis, an alpha position, and beta - Although 1, 2, and 4-triazole is desirable, an N and N'-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl] hydrazine, an ethyl acetoacetate, etc. can be used.

The metal ion of metal adherend has the catalysis which promotes remarkably decomposition degradation by the ultraviolet rays of an acrylic binder. This heavy-metal deactivator (B) serves to act on said metal ion, to form an inactive metal complex compound, and to prevent decomposition degradation. It is desirable to carry out 0.1-15.0 weight section use from this to the acrylic (copolymer A) 100 weight section, and it is still more desirable to carry out 2.0-10.0 weight section use. If the amount of the heavy-metal deactivator (B) used does not fulfill the 0.1 weight section, decomposition degradation of a binder will arise by ultraviolet rays, and the fault that the adhesive strength to adherend will decline if the 15.0 weight sections are exceeded, or the transparency of a binder is lost arises.

An acrylic binder frame-common-equipment pons agent general as a cross linking agent (C) in this invention can be used, and, specifically, metal chelates, such as the poly isocyanates, such as TDI and XDI, and aluminum tris acetyl aceto, a melamine system prepolymer, an epoxy system prepolymer, a urea system prepolymer, etc. are mentioned. especially -- from discoloration and a reactant point --less -- yellowing -- the poly isocyanate (for example, HMDI, IPDI) and the epoxy resin of a type are desirable. From the point of cohesive force and adhesive strength, the range of an addition of the 0.001 - 10.0 weight section is desirable to the acrylic (copolymer A) 100 weight section, and especially its range of the 0.01 - 5.0 weight section is

desirable.

As a support double layer of this invention, transparency or translucent plastics, a film, a sheet, a metallic foil, paper, cloth, etc. can be used, and, specifically, polyester film, a chlorination vinyl film and a sheet, a polypropylene film, an acrylic film and a sheet, an urethane film and a sheet, aluminum foil, an aluminum plate, copper foil, paper, a synthetic paper, a cheesecloth, etc. can use a general-purpose thing for all.

Moreover, backing agent layers, such as stratum disjunctum or paper and a silicon releasing paper general-purpose as a film, a silicon exfoliation film, a silicon remover and urethane, an acrylic, and a silicon system, can be used.

[Function]

If the outdoor use of the common transparent acrylic pressure sensitive adhesive sheet is stuck and carried out to metals, such as non-processed stainless steel and iron, an acrylic binder will deteriorate and decompose and will produce contraction, separation, etc. of a film.

since the common acrylic binder is using carboxyl groups, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, and a maleic anhydride, as functionality -- the binder itself -- acidity -- it is thought that it is easy to promote the metal-ion-izing and oxidation reaction in the case of an intermediary cage, the stainless steel whose adherend is not processed, iron, etc. and these alloys. Furthermore, it is thought that these metal ions act as the catalyst which promotes remarkably photolysis degradation and the oxidation degraded minute solution by the sensitization photochemical reaction which an acrylic binder causes by sunlight or artificial illumination, or a sensitizer. Therefore, the acrylic acid which has a carboxyl group (-COOH) as a functional group is not used for the binder (A) in the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, but it presses down ionization of said adherend metal using acrylic ester with a hydroxyl group (-OH). Furthermore, the heavy-metal deactivator (B) used for the binder in this invention acts on the metal ion which comes out from said metal adherend, forms an inactive metal complex compound, prevents the oxidation degradation catalysis by the sensitization reaction, and is considered that it can prevent the decomposition and degradation by the light of a binder.

[Example]

Hereafter, an example explains this invention to a detail further. In an example and the example of a comparison, hereafter, all the sections mean the weight section and all %s mean weight %.

<Example 1> Dissolved in the butyl acrylate 80 section, the isobutyl acrylate 10 section, and the 2-hydroxyethyl acrylate 10 section as a monomer component, dissolved the benzoyl peroxide 0.01 section in ethyl acetate as a polymerization initiator, it was made to react at the reflux temperature of ethyl acetate for 6 hours, and the acrylic copolymerization object was obtained. 30% ethyl-acetate solution containing this acrylic copolymerization object 100 section -- as a heavy-metal deactivator -- the deca methylene dicarboxylic acid JISARICHI roil hydrazide 1.0 section -- further -- as a cross linking agent -- hexamethylene di-isocyanate (made in [Sumitomo Bayer urethane company] Sumi Joule N-75) -- the 0.5 sections -- in addition, it fully mixed.

Coating of this mixture was carried out on the silicon releasing paper, and it was dried for 2 minutes at 100 degrees C. The thickness of the binder layer after desiccation is 30micro, and is *****. On this binder layer, the transparency plasticized-polyvinyl-chloride film with a thickness of 50micro was laminated, and the pressure sensitive adhesive sheet was obtained.

<Example 2> It is 3-(N-SARICHI roil) amino as a heavy-metal deactivator in an example 1. The aluminum-tris-acetylacetonate 4.0 section was used as 1, 2, the 4-triazole 0.5 section, and a cross linking agent, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 1.

<Example 3> In the example 1, the ethyl-acetoacetate 10 section was used as a heavy-metal deactivator, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 1.

<Example 4> In the example 1, the acrylic copolymer manufactured as an acrylic copolymer using the 2-ethylhexyl acrylate 90 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 10 section was used, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 1.

<Example 1 of a comparison> In the example 1, a heavy-metal deactivator was not used and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 1.

<Example 2 of a comparison> In the example 2, the acrylic copolymer obtained as an acrylic copolymer using the butyl acrylate 90 section and the acrylic-acid 10 section was used, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 2.

<Example 3 of a comparison> In the example 2, a heavy-metal deactivator was not used and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 2.

<Example 4 of a comparison> In the example 1, deca methylene dicarboxylic acid JISARICHI roil hydrazide 0.05 section use was carried out as a heavy-metal deactivator, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 1.

<Example 5 of a comparison> The deca methylene dicarboxylic acid JISARICHI roil hydrazide 16 section was used as a heavy-metal deactivator in the example 1, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 1.

<Example 6 of a comparison> In the example 1, the acrylic copolymer obtained as an acrylic copolymer using

the butyl acrylate 79 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 21 section was used, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 1.

<Example 7 of a comparison> In the example 1, the acrylic copolymer obtained as an acrylic copolymer using the butyl acrylate 99.5 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 0.5 section was used, and also the pressure sensitive adhesive sheet was obtained like the example 1.

<Example 8 of a comparison> Coating of the mixture made to dissolve enough the ShellChemical craton 102 (SBR system) 34 section and the tacky fire ST-5040 (product made from Schnectady) 66 section in the toluene 150 section was carried out on the silicon releasing paper, and it was dried for 2 minutes at 100 degrees C. The thickness of the binder layer after desiccation is 30micro, and is *****. On this binder layer, the transparence plasticized-polyvinyl-chloride film with a thickness of 50micro was laminated, and the pressure sensitive adhesive sheet was obtained.

[Performance test]

27 sorts (SUS27CP) of cold rolling stainless steel plates to which the pressure sensitive adhesive sheet obtained in the example and the example of a comparison was set by JISG4305, Coldness-and-warmth rolled-plate SPCC-1D set to JIS G3141, It stuck on the aluminum plate (it is 1mm respectively in thickness) set to JIS H-4000, and one year after [an outdoor exposure (45 degree Fuji-shi of south faces)] appearance change and adhesive strength (kg / 25mm) were measured with the tensilon tension tester the condition for 300mm/in exfoliation include-angle exfoliation rate of 180 degrees. A result is shown in Table 1.

表 1

被着体		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
ステンレス	外観	○	○	○	○	△ ¹⁾	△ ¹⁾	× ²⁾	△ ³⁾	△ ⁴⁾	○	△ ⁵⁾	× ⁶⁾
	接着力	2.5	2.3	2.1	2.0	0.7	1.0	0.2	1.5	1.6	0.6	1.8	0
鉄	外観	○	○	○	○	△ ¹⁾	△ ¹⁾	× ²⁾	△ ³⁾	△ ⁴⁾	○	△ ⁵⁾	× ⁶⁾
	接着力	2.6	2.5	2.2	2.1	0.6	1.0	0.3	1.6	1.7	0.5	1.5	0
アルミニウム	外観	○	○	○	○	—	—	—	—	△ ⁴⁾	○	△ ⁵⁾	× ⁶⁾
	接着力	2.7	2.6	2.5	2.5	—	—	—	—	1.8	0.8	1.9	0

○：異常なし

△：一部異常あり

×：異常あり

注 1) 2.0mm収縮

2) 5.0mm収縮・メクレ

3) 1.0mm収縮

4) 不透明

5) 2.5mm収縮

6) ハガレ

Generally, when it is used having stuck the pressure sensitive adhesive sheet on stainless steel, iron, or these alloy base materials, as for ***** in the contraction from the edge of 1.2kg / 25mm or more film, MEKURE does not become [adhesive strength] at all within 0.5mm practically. Even if it uses the pressure sensitive adhesive sheet by this invention, sticking on stainless iron or these alloy base materials, it does not produce faults, such as a fall of the contraction MEKURE adhesive strength of the film by decomposition degradation of the adhesives by light, as compared with a common acrylic binder, so that clearly from Table 1.

[Effect of the Invention]

Offer of a practical pressure sensitive adhesive sheet which does not produce faults, such as contraction and MEKURE of the pressure sensitive adhesive sheet by decomposition and degradation of a binder and separation, even if it sticks a transparent pressure sensitive adhesive sheet on stainless steel, iron, or these alloys and uses it for them outdoors by this invention, as explained above is ***** possible.

[Translation done.]